

УДК 544.015.3

ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПОЛИЭДРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ Li–Ni–Mn–Co–O

© 2021 г. Г. Д. Нипан*

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: nipan@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 18.11.2020 г.

После доработки 02.12.2020 г.

Принята к публикации 07.12.2020 г.

На основе фрагментарных экспериментальных данных в рамках тетраэдра Li–Ni–Mn–Co построены изобарно-изотермические концентрационные полиэдры твердых растворов, существующих в системе Li–Ni–Mn–Co–O при температуре 800°C и парциальных давлениях кислорода 20–100 кПа. Проанализированы фазовые равновесия с участием твердых растворов LNMCO1, LNMCO2, LNMCO3 и LNMCO4, обладающих структурами галита – Li(Ni,Mn,Co)O, феррита α -NaFeO₂ – Li(Ni,Mn,Co)O₂, манганита – Li₂MnO₃ и шпинели – Li(Ni,Mn,Co)₂O₄.

Ключевые слова: многокомпонентные оксидные системы, фазовые равновесия

DOI: 10.31857/S0002337X21050055

ВВЕДЕНИЕ

Система Li–Ni–Mn–Co–O привлекла внимание исследователей при поиске дешевых и нетоксичных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) [1, 2]. В громадном числе экспериментальных работ неоднократно воспроизведены структурные, термические и электрохимические характеристики однофазных смешанных оксидов для широкого спектра соотношений Li : Ni : Mn : Co, однако многофазовые равновесия с участием твердых растворов LNMCO1, LNMCO2, LNMCO3 и LNMCO4, обладающих структурами галита – Li(Ni,Mn,Co)O, феррита α -NaFeO₂ – Li(Ni,Mn,Co)O₂, манганита – Li₂MnO₃ и шпинели – Li(Ni,Mn,Co)₂O₄, исследованы фрагментарно [3–5], а в теоретических работах анализируются равновесия для идеализированных стехиометрических соединений [6].

Между тем, на электрохимические параметры ЛИА влияют не только температура, давление и концентрация компонентов в отдельном твердом растворе [7], но и фазовый состав системы Li–Ni–Mn–Co–O [4].

Ранее были оценены интервалы парциальных давлений кислорода, температур и катионных соотношений, в которых существуют LNMCO1, LNMCO2, LNMCO3 и LNMCO4 [8], однако в зависимости от изобарно-изотермических условий синтеза области гомогенности твердых растворов трансформируются.

При анализе фазовых равновесий в пятикомпонентной системе Li–Ni–Mn–Co–O в изобарно-изотермических условиях используется концентрационный тетраэдр Li–Ni–Mn–Co. На трех изоконцентрационных разрезах тетраэдра (10, 20 и 30 мол. % Co) определены соотношения катионов для областей гомогенности LNMCO1, LNMCO2 и LNMCO4 в изобарно-изотермических условиях ($p(\text{O}_2) = 100$ кПа, $t = 800^\circ\text{C}$) [3], а для образцов $\text{Li}_\delta\text{Ni}_{0.25-\delta}\text{Mn}_{0.75-\delta}\text{Co}_{0.25}\text{O}_y$ ($0 \leq \delta \leq 1.75$, $0 \leq z \leq 0.25$) с катионными составами, принадлежащими сечению Li–Ni_{0.25}Mn_{0.75}–Mn_{0.50}Co_{0.50} ($p(\text{O}_2) \sim 20$ кПа, $t = 900^\circ\text{C}$), исследованы фазовые превращения при изменении содержания лития [5].

В настоящем исследовании с помощью тетраэдра Li–Ni–Mn–Co представлены полиэдры гомогенности твердых растворов LNMCO1, LNMCO2, LNMCO3 и LNMCO4, совместно существующих в равновесных изобарно-изотермических условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Область гомогенности LNMCO1 (*Fm3m*). Фазовый объем LNMCO1 в зависимости от температуры и парциального давления кислорода трансформируется внутри усеченного до 30 мол. % Li тетраэдра Li–Ni–Mn–Co, что соответствует насыщению литием твердого раствора NiO, MnO и CoO со структурой галита (NaCl) до граничных составов $\text{Li}_{0.3}(\text{Ni,Mn,Co})_{0.7}\text{O}$ [8]. Однофазный LNMCO1 при температуре 800°C и парциальных

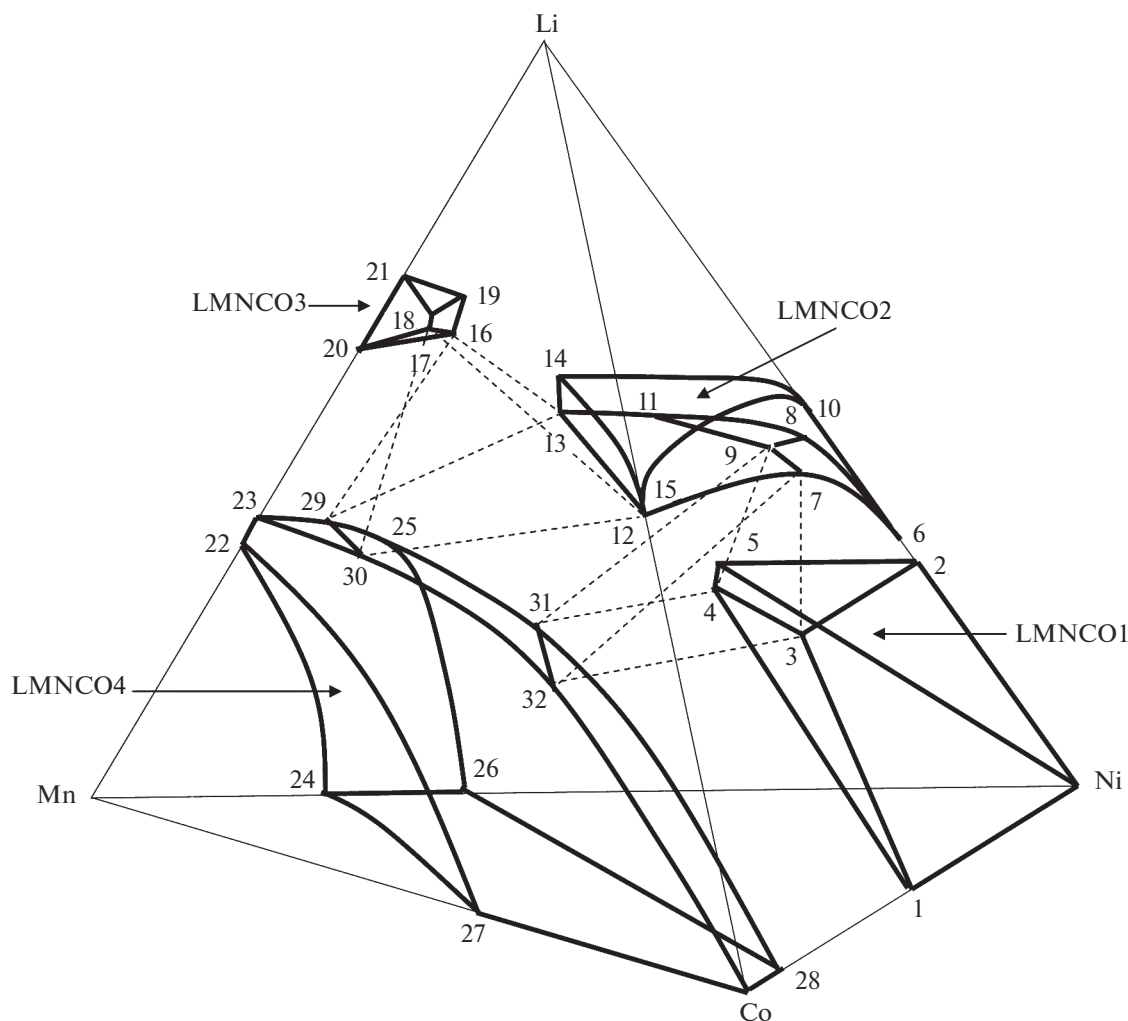


Рис. 1. Полиэдры твердых растворов системы Li–Ni–Mn–Co–O в рамках изобарно-изотермической фазовой диаграммы Li–Ni–Mn–Co.

давлениях кислорода 20–100 кПа представляет собой ограниченный твердый раствор на основе NiO, которому в тетраэдре Li–Ni–Mn–Co соответствует объем, локализованный возле Ni (рис. 1). Моноксиды CoO, MnO и пероксид Li_2O_2 при $t = 800^\circ\text{C}$ и $p(\text{O}_2) \sim 20$ кПа не образуются, в квазибинарных системах NiO–(CoO) и (Li_2O_2) –NiO твердые растворы распространяются до составов $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}$ [9] и $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}$ [10], а для $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ предельная величина x не превышает 0.02 [11]. Содержание марганца в твердом растворе со структурой $Fm\bar{3}m$ в системе (Li_2O_2) –NiO–(MnO) увеличивается до $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{O}$ ($t = 800^\circ\text{C}$, $p(\text{O}_2) = 100$ кПа) [12] и снижается вместе с содержанием лития в системе (Li_2O_2) –NiO–(MnO)–(CoO) [3]. Область гомогенности LNMCO1 в изобарно-изотермическом тетраэдре Li–Ni–Mn–Co представлена полиэдром Ni–1–2–3–4–5 (жирные ли-

нии на рис. 1), в котором вершины 1, 2, 3 и 5 соответствуют составам $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}$, $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}$, $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{O}$ и $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{O}$, а линия 4–5 практически вырождена в точку. Грани полиэдра Ni–1–2–3, Ni–2–5 и 2–3–4–5 принадлежат граням тетраэдра Li–Ni–Co, Li–Ni–Mn и сечению при 30 мол. % Li, грани 2–3–4–5 и 1–3–4 обращены к полиэдрам LNMCO2 и LNMCO4, а грань Ni–1–4–5 – в сторону мало исследованной концентрационной области тетраэдра Li–Ni–Mn–Co (рис. 1), в которой, например, образуется перовскит NiMnO_3 [13]. Увеличение концентрации лития в LNMCO1 приводит к появлению твердого раствора LNMCO2 со слоистой структурой ($R\bar{3}m$), а снижение концентрации лития – к образованию шпинели LNMCO4 ($Fd\bar{3}m$).

Область гомогенности LNMCO2 ($R\bar{3}m$). В условном тетраэдре составов Li–Ni–Mn–Co кон-

центрационный полиэдр LNMCO2 трансформируется между плоскостями, отвечающими составам $\text{Li}_{0.35}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Li}_{1.2}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_{2+\delta}$ [8]. Соответственно, изобарно-изотермический ($p(\text{O}_2) \sim 20$ кПа, $t = 900^\circ\text{C}$) катионный полиэдр LNMCO2 (рис. 1, 6–7–8–9–10–11–12–13–14–15) располагается в тетраэдре Li–Ni–Mn–Co между сечениями 33–55 мол. % Li. При стабильно существующих ромбоэдрических (тип $\alpha\text{-NaFeO}_2$) модификациях LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$) [14] и не изоморфной им орторомбической модификация LiMnO_2 [15] сечение изобарно-изотермического полиэдра гомогенности LNMCO2 в тетраэдре Li–Ni–Mn–Co при 50 мол. % Li принадлежит концентрационному треугольнику $\text{LiCoO}_2\text{--LiNiO}_2\text{--LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (10–12–13, рис. 1), для которого многократно исследованы составы $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$) со стехиометрическими отношениями Ni : Mn : Co [16–20]. Идея стабильного существования непрерывного твердого раствора от $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_2$ ($R\bar{3}m$) до Li_2MnO_3 ($C2/m$) [3] опровергается рядом экспериментальных данных, указывающих на существование упорядоченного двухфазного композита LNMCO2 + LNMCO3 [21–26]. Общий вид полиэдра LNMCO2 внутри тетраэдра Li–Ni–Mn–Co можно представить благодаря работам [3, 12, 27–30] (рис. 1). Наборы линий 6–10 [27], 6–7–12, 12–15, 10–15 [3] и 6–10, 6–8–11–13, 10–14, 13–14 [28] очерчивают грани LNMCO2 на гранях Li–Ni–Co и Li–Ni–Mn тетраэдра, а линии 12–15, 12–13, 14–15 и 13–14 [29, 30] обозначают грань LNMCO2 на сечении $\text{Li--Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{--Co}$ тетраэдра, обращенную к полиэдру LNMCO3. Поверхности 6–7–8–9–11–12–13 и 10–14–15 располагаются между сечениями тетраэдра 33–50 мол. % Li и 50–55 мол. % Li (рис. 1). На нижней поверхности участки 6–7–8–9 и 7–9–11–12–13 обращены к полиэдрам LNMCO1 и LNMCO4.

Область гомогенности LNMCO3 ($C2/m$). Твердый раствор на основе Li_2MnO_3 (LNMCO3) появляется при увеличении концентрации лития. На рис. 1 LNMCO3 представлен полиэдром 16–17–18–19–20–21. Изыбыточное содержание лития в $\text{Li}_{2+x}\text{MnO}_3$ достигает $x = 0.2$ (69 мол. % Li) при $p(\text{O}_2) \sim 20$ кПа и $t = 850^\circ\text{C}$ [15] (рис. 1, точка 21), составы $\text{Li}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_3$ (340 $^\circ\text{C}$, азот) [31] и $\text{Li}_{1.75}\text{Mn}_{1.25}\text{O}_3$ (58 мол. % Li, 900 $^\circ\text{C}$, воздух) как результат образования твердого раствора $\text{Li}(\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(x+2)/3})\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$) характеризуют дефицит лития [32] (рис. 1, 20). После отжига на воздухе ($t = 800\text{--}900^\circ\text{C}$) при введении оксида никеля структуру Li_2MnO_3 ($C2/m$) сохраняют гомогенные фазы $\text{Li}_2(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})\text{O}_3$ (67 мол. % Li) [33] и $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ (60 мол. % Li) [34] (рис. 1, 16 и 19). При введении оксидов кобальта области гомогенности принадлежат составы $\text{Li}_{1.95}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$

(65 мол. % Li) [35], $\text{Li}[\text{Li}_{0.29}\text{Mn}_{0.59}\text{Co}_{0.12}]\text{O}_2$ (64.5 мол. % Li) [36], $\text{Li}[\text{Li}_{0.27}\text{Mn}_{0.53}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ (64 мол. % Li) [37] и $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}]\text{O}_2$ (60 мол. % Li) [38] (рис. 1, 17 и 18). В последнем случае при увеличении температуры отжига с 750 до 950 $^\circ\text{C}$ наблюдается обратимый переход от моноклинной структуры $C2/m$ к гексагональной $R\bar{3}m$ [38], что объясняется образованием высокотемпературной моноклинной модификации LiMnO_2 ($C2/m$) и последующим ее объединением с LiCoO_2 ($C2/m$) в непрерывный твердый раствор. Образцы $0.35\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.65\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (900 $^\circ\text{C}$, 57 мол. % Li) [39] и $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$ (500–1000 $^\circ\text{C}$, 60 мол. % Li) [40], отожженные на воздухе, неоднородны, и указанные составы не принадлежат области гомогенности LNMCO3. Грани полиэдра 17–18–20–21 и 16–19–20–21 принадлежат граням Li–Mn–Co и Li–Ni–Mn тетраэдра, а грани 16–17–18–19 и 16–17–20 обращены к LNMCO2 и LNMCO4 (рис. 1).

Область гомогенности LNMCO4 ($Fd3m$). Твердый раствор со структурой шпинели $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.11$, 800 $^\circ\text{C}$) [41, 42] (рис. 1, точки 22 и 23) способен при снижении температуры обогащаться литием до $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ [15, 41]. Шпинели на основе LiCo_2O_4 и LiNi_2O_4 существуют стабильно только при низких температурах [43], и для них характерны нестехиометрические соотношения Li : Co и Li : Ni [44–46]. В системе Li–Mn–Co–O область шпинели ($Fd3m$) объединяет $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ и $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($1.8 \leq x \leq 3$, 800 $^\circ\text{C}$) [42, 47, 48] (рис. 1, 27 и Co). Состав LiMnCoO_4 является граничным для разрезов $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ [48, 49] и $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_{5-2x}\text{Co}_{3x}\text{O}_{12}$ [48, 50], но начиная с 600 $^\circ\text{C}$ из шпинели LiMnCoO_4 при выделении кислорода образуются Li_2MnO_3 и литийдефицитная шпинель $\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_{4-3x-\delta}$, состав которой при 780 $^\circ\text{C}$ приближается к $\text{LiMn}_2\text{Co}_3\text{O}_8$ [48]. В отличие от Co_3O_4 оксид Ni_3O_4 может существовать только как метастабильная фаза [43], и в системе Li–Mn–Ni–O область шпинели ($Fd3m$) связывает $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0.7 \leq x \leq 1.2$, 800 $^\circ\text{C}$) [51] (рис. 1, 24 и 26) с $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) [12] (рис. 1, 22 и 25). В отсутствие Mn получена шпинель $(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})_3\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.3$) [52] (рис. 1, 28 и Co), состав которой при снижении температуры отжига (350 $^\circ\text{C}$) распространяется до NiCo_2O_4 [53].

В рамках квазитрехкомпонентной системы $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{--LiNi}_2\text{O}_4\text{--LiCo}_2\text{O}_4$ область шпинели занимает треугольник $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{--LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4\text{--LiMnCoO}_4$ [5, 14, 54–56] и увеличение концентрации Co в $\text{LiMn}_{1.5-x}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) способствует сохранению высокотемпературной модификации шпинели $Fd3m$ при охлаждении [54–56]. В системе Li–Mn–Ni–Co–O шпинель

может иметь дефицит по литию [3] и распространяться к $(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{O}_4$ [57, 58].

На полиэдре шпинели LNMC04 , представленном на рис. 1, точки 29–32 отмечены гипотетически для разделения поверхности на участки, обращенные к LNMC01 (Co–28–31–32), LNMC02 (25–29–30–31–32) и LNMC03 (23–29–30). В тетраэдре Li–Ni–Mn–Co штриховыми линиями, соединяющими по три линии составов в моновариантных равновесиях, выделены два шестигранника, соответствующих равновесиям $\text{LNMC01}(3–4) + \text{LNMC02}(7–9) + \text{LNMC04}(31–32)$ и $\text{LNMC02}(12–13) + \text{LNMC03}(16–17) + \text{LNMC04}(29–30)$.

Ретроградный характер растворимости оксидов в LNMC02 (рис. 1) свидетельствует о том, что для сохранения однофазного твердого раствора $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$, наиболее интересного для ЛИА, после отжига лучше использовать закаливание, а не медленное охлаждение, что подтверждается экспериментально [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью топологического моделирования на основе фрагментарных экспериментальных данных в рамках тетраэдра Li–Ni–Mn–Co построены изобарно-изотермические концентрационные полиэдры твердых растворов, существующих в системе Li–Ni–Mn–Co–O при температуре 800°C и парциальных давлениях кислорода 20–100 кПа. Проанализированы фазовые равновесия с участием твердых растворов LNMC01 , LNMC02 , LNMC03 и LNMC04 , обладающих структурами галита – $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}$, феррита $\alpha\text{-NaFeO}_2$ – $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$, манганита – Li_2MnO_3 и шпинели – $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})_2\text{O}_4$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ohzuku T., Makimura Y. Layered Lithium Insertion Material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries // Chem. Lett. 2001. V. 30. № 7. P. 642–643. <https://doi.org/10.1246/cl.2001.642>
2. Lu Z., MacNeil D.D., Dahn J.R. Layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // Electrochem. Solid-State Lett. 2001. V. 4. № 12. P. A200–A203. <https://doi.org/10.1149/1.1413182>
3. Brown C.R., McCalla E., Watson C., Dahn J.R. Combinatorial Study of the Li–Ni–Mn–Co Oxide Pseudoternary System for Use on Li–Ion Battery Materials Research // ACS Comb. Sci. 2015. V. 17. P. 381–391. <https://doi.org/10.1021/acscombsci.5b00048>
4. Thackeray M.M., Kang S.-H., Johnson C.S., Vaughan J.T., Benedek R., Hackney S.A. Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 (M = Mn, Ni, Co) electrodes for lithium batteries // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. № 30. P. 3112–3125. <https://doi.org/10.1039/B702425H>
5. Yang T., Wang D., Shi X., Han Y., Zhang H., Song D., Zhang L. Design and Property Investigations of Manganese-Based Cathode Material $\text{Li}_\delta\text{Ni}_{0.25-2}\text{Mn}_{0.75-2}\text{Co}_{2z}\text{O}_y$ ($0 \leq \delta \leq 1.75$) for Lithium-Ion Batteries // Electrochim. Acta. 2019. V. 298. P. 595–517. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.111>
6. Kim Y. Effect of Metal Composition on the Structure of Layer-Structured Cathode Materials for Li–Ion Batteries // Appl. Phys. A. 2020. V. 126. P. 556. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03744-7>
7. Houchins G., Viswanathan V. Towards Ultra Low Cobalt Cathodes: A High Fidelity Computational Phase Search of Layered Li–Ni–Mn–Co Oxides // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. P. 070506. <https://doi.org/10.1149/2.0062007JES>
8. Нипан Г.Д., Клындюк А.И. Твердые растворы в системе Li–Ni–Mn–Co–O // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 2. P. 154–160. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19020088>
9. Abe Y., Meguro T., Oyamatsu S., Yokoyama T., Komeya K. Formation Region of Monophase with Cubic Spinel-Type Oxides in Mn–Co–Ni Ternary System // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 4639–4644. <https://doi.org/10.1023/A:1004633610231>
10. Antolini E. $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ($0 < x \leq 0.3$) Solid Solutions: Formation, Structure and Transport Properties // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 82. № 3. P. 937–948. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.08.006>
11. Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г. Манганиты: равновесные и нестабильные состояния. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. С. 397.
12. McCalla E., Rowe A.W., Shunmugasundaram R., Dahn J.R. Structural Study of the Li–Mn–Ni Oxide Pseudoternary System of Interest for Positive Electrodes of Li–Ion Batteries // Chem. Mater. 2013. V. 25. P. 989–999. <https://doi.org/10.1021/cm4001619>
13. Kim H.-Y., Shin J., Jang I.-C., Ju Y.-W. Hydrothermal Synthesis of Three-Dimensional Perovskite NiMnO_3 Oxide and Application in Supercapacitor Electrode // Energies. 2020. V. 13. P. 36. <https://doi.org/10.3390/en13010036>
14. Kan W.H., Huq A., Manthiram A. Exploration of a Metastable Normal Spinel Phase Diagram for the Quaternary Li–Ni–Mn–Co–O System // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 6. P. 1832–1837. <https://doi.org/10.1021/acscchemmater.5b04994>
15. Бузанов Г.А., Нипан Г.Д., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Фазовые равновесия с участием твердых растворов в системе Li–Mn–O // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 5. С. 551–558. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17050051>
16. Wang L., Li J., He X., Pu W., Wan C., Jiang C. Recent Advances in Layered $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ Cathode Materials for Lithium Ion Batteries // J. Solid State

- Electrochem. 2009. V. 13. № 8. P. 1157–1164.
<https://doi.org/10.1007/s10008-008-0671-7>
17. *Noh H.J., Youn S., Yoon C.S., Sun Y.K.* Comparison of the Structural and Electrochemical Properties of Layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) Cathode Material for Lithium-Ion Batteries // *J. Power Sources*. 2013. V. 233. P. 121–130.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.063>
 18. *Zheng J., Liu T., Hu Z., Wie Y., Song X., Ren Y., Wang W., Rao M., Lin Y., Chen Z., Lu J., Wang C., Amine K., Pan F.* Tuning of Thermal Stability in Layered $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 40. P. 13326–13334.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b07771>
 19. *Julien C.M., Mauger A., Zaghib K., Groult H.* Optimization of Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Materials*. 2016. V. 9. P. 595.
<https://doi.org/10.3390/ma9070595>
 20. *Xiao Y., Liu T., Liu J., He L., Chen J., Zhang J., Luo P., Lu H., Wang R., Zhu W., Hu Z., Teng G., Xin C., Zheng J., Liang T., Wang F., Chen Y., Huang Q., Pan F., Chen H.* Insight into the Origin of Lithium/Nickel Ions Exchange in Layered $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ Cathode Materials // *Nano Energy*. 2018. V. 49. P. 77–85.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.04.020>
 21. *Li J., Shunmugasundaram R., Doig R., Dahn J.R.* In-situ X-ray Diffraction Study of Layered Li–Ni–Mn–Co Oxides: Effect of Particle Size and Structural Stability of Core-Shell Materials // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. № 1. P. 162–171.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03500>
 22. *McCalla E., Lowartz C.M., Brown C.R., Dahn J.R.* Formation of Layered–Layered Composites in the Li–Co–Mn Pseudoternary System during Slow Cooling // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. P. 912–918.
<https://doi.org/10.1021/cm304002b>
 23. *Geder J., Song J.H., Kang S.H., Yu D.Y.W.* Thermal Stability of Lithium-Rich Manganese-Based Cathode // *Solid State Ionics*. 2014. V. 268. Part B. P. 242–246.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.05.020>
 24. *Kang S.H., Thackeray M.M.* Enhancing the Rate Capability of High Capacity $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M = \text{Mn, Ni, Co}$) Electrodes by Li–Ni– PO_4 Treatment // *Electrochem. Commun.* 2009. V. 11. P. 748–751.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.01.025>
 25. *Lobo L.S., Kumar A.R.* Synthesis, Structural and Electrical Properties of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ Synthesised by Sol–Gel Method // *Mater. Res. Innovations*. 2017. V. 21. № 4. P. 249–256.
<https://doi.org/10.1080/14328917.2016.1210876>
 26. *Ma X., He H., Sun Y., Zhang Y.* Synthesis of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ by Sol–Gel Method and Its Electrochemical Properties as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 2017. V. 28. № 2. P. 16665–16671.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-7578-y>
 27. *Barton P.T., Premchand Y.D., Chater P.A., Seshadri R., Rosseinsky M.J.* Chemical Inhomogeneity, Short-Range Order, and Magnetism in the LiNiO_2 – NiO Solid Solution // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. № 43. P. 14521–14531.
<https://doi.org/10.1002/chem.201301451>
 28. *McCalla E., Li J., Rowe A.W., Dahn J.R.* The Negative Impact of Layered–Layered Composites on the Electrochemistry of Li–Mn–Ni–O Electrodes for Lithium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2014. V. 161. № 4. P. A606–A613.
<https://doi.org/10.1149/2.083404jes>
 29. *Shizuka K., Kobayashi T., Okahara K., Okamoto K., Kanzaiki S., Kanno R.* Characterization of $\text{Li}_{1+y}\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ Positive Active Materials for Lithium Ion Batteries // *J. Power Sources*. 2005. V. 146. № 1–2. P. 589–593.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.046>
 30. *Kim J.-M., Kumagai N., Kadoma Y., Yashiro H.* Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium Non-Stoichiometric $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_{2+\delta}$ Prepared by a Spray Drying Method // *J. Power Sources*. 2007. V. 174. № 2. P. 473–479.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.183>
 31. *Zhang Q., Peng T., Zhan D., Hu X.* Synthesis and Electrochemical Property of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMnO}_2$ Composite Cathode Materials Derived from Partially Reduced Li_2MnO_3 // *J. Power Sources*. 2014. V. 250. P. 40–49.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.139>
 32. *Saroha R., Gupta A., Panwar A.K.* Electrochemical Performances of Li-rich Layered–Layered Li_2MnO_3 – LiMnO_2 Solid Solutions as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries // *J. Alloys. Compd.* 2017. V. 696. P. 580–589.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.199>
 33. *Matsunaga T., Komatsu H., Shimoda K., Minato T., Yonemura M., Kamiyama T., Kobayashi S., Kato T., Hirayama T., Ikuhara Y., Arai H., Ukyo Y., Uchimoto Y., Ogumi Z.* Structural Understanding of Superior Battery Properties of Partially Ni-Doped Li_2MnO_3 as Cathode Material // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. P. 2063–2067.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00587>
 34. *Jarvis K.A., Deng Z., Allard L.F., Manthiram A., Ferreira P.J.* Atomic Structure of a Lithium-Rich Layered Oxide Material or Lithium-Ion Batteries: Evidence of a Solid Solution // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. № 16. P. 3614–3621.
<https://doi.org/10.1021/cm200831c>
 35. *Ozawa K., Nakao Y., Mochiku T., Cheng Z., Wang L., Iwai H., Tsuchiya Y., Fujii H., Igawa N.* Electrochemical Characteristics of Layered $\text{Li}_{1.95}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ ($C2/m$) as a Lithium-Battery Cathode // *J. Electrochem. Soc.* 2012. V. 159. № 3. P. A300–A304.
<https://doi.org/10.1149/2.079203jes>
 36. *Ye D., Wang B., Chen Y., Han G., Zhang Z., Hulcová-Jurcaková D., Zou J., Wang L.* Understanding the Stepwise Capacity Increase of High Energy Low-Co Li-Rich Cathode Materials for Lithium Ion Batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. P. 18767–18774.
<https://doi.org/10.1039/c4ta03692a>
 37. *Kumagai N., Kim J.-M., Tsuruta S., Kadoma Y., Ui K.* Structural Modification of $\text{Li}[\text{Li}_{0.27}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.53}]\text{O}_2$ by Lithium Extraction and its Electrochemical Property as the Positive Electrode for Li-Ion Batteries // *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 5287–5293.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.044>
 38. *Sun Y., Shiosaki Y., Xia Y., Noguchi H.* The Preparation and Electrochemical Performance of Solid Solutions LiCoO_2 – Li_2MnO_3 as Cathode Materials for Lithium Ion Batteries // *J. Power Sources*. 2006. V. 159. № 2.

- P. 1353–1359.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.037>
39. *Song L., Tang Z., Chen Y., Xiao X., Li L., Zheng H., Li B., Liu Z.* Structural Analysis of Layered $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{--LiMO}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}, \text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}$) Cathode Materials by Rietveld Refinement and First-Principles Calculations // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 8537–8544.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.080>
 40. *Yu H., Kim H., Wang Y., He P., Asakura D., Nakamura Y., Zhou H.* High-Energy ‘Composite’ Layered Manganese-Rich Cathode Materials via Controlling Li_2MnO_3 Phase Activation for Lithium-Ion Batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. № 18. P. 6584–6595.
<https://doi.org/10.1039/c2cp40745k>
 41. *Paulsen J.M., Dahn J.R.* Phase Diagram of Li–Mn–O Spinel in Air // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 3065–3079.
<https://doi.org/10.1021/cm9900960>
 42. *Brown C.R., McCalla E., Dahn J.R.* Analysis of the Cubic Spinel Region of the Li–Co–Mn Oxide Pseudo-Ternary System // *Solid State Ionics.* 2013. V. 253. P. 234–238.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.09.051>
 43. *Wang L., Maxisch T., Ceder G.* A First-Principles Approach to Studying the Thermal Stability of Oxide Cathode Materials // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. P. 543–552.
<https://doi.org/10.1021/cm0620943>
 44. *Maiyalagan T., Jarvis K.A., Therese S., Ferreira P.J., Manthiram A.* Spinel-Type Lithium Cobalt Oxide as a Bifunctional Electrocatalyst for the Oxygen Evolution and Oxygen Reduction Reactions // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 3949.
<https://doi.org/10.1038/ncomms4949>
 45. *Choi S., Manthiram A.* Chemical Synthesis and Properties of Spinel $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{4-\delta}$ // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 164. P. 332–338.
<https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9480>
 46. *Cho Y., Lee Y.-S., Park S.-A., Lee Y., Cho J.* $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Cathode Materials Prepared by TiO_2 Nanoparticle Coatings on $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ Precursors // *Electrochim. Acta.* 2010. V. 56. P. 333–339.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.074>
 47. *Bordeneuve H., Guillemet-Fritsch S., Rousset A., Schuurman S., Pouain V.* Structure and Electrical Properties of Single-Phase Cobalt Manganese Oxide Spinel $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ Sintered Classically and by Spark Plasma Sintering (SPS) // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. P. 396–401.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.11.004>
 48. *Reeves-McLaren N., Sharp J., Beltran-Mir N., Rainforth W.M., West A.R.* Spinel-Rock Salt Transformation in $\text{LiCoMnO}_{4-\delta}$ // *Proc. R. Soc. A.* 2016. V. 472. P. 20140991.
<https://doi.org/10.1098/rspa.2014.0991>
 49. *Amarilla J.M., Rojzs R.M., Pico F., Pascual L., Petrov K., Kovacheva D., Lazarraga M.G., Rojo J.M.* Nanosized $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}$ and Ni) Spinel Synthesized by a Sucrose-Aided Combustion Method. Structural Characterization and Electrochemical Properties // *J. Power Sources.* 2007. V. 174. P. 1212–1217.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.056>
 50. *Robertson A.D., Armstrong A.R., Bruce R.G.* Low Temperature Lithium Manganese Cobalt Oxide Spinel, $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_{5-2x}\text{Co}_{3x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$), for Use as Cathode Materials in Rechargeable Lithium Batteries // *J. Power Sources.* 2001. V. 97–98. P. 332–335.
 51. *Kjellqvist L., Selleby M.* Thermodynamic Assessment of the Mn–Ni–O System // *Int. J. Mater. Res.* 2010. V. 101. P. 1222–1231.
<https://doi.org/10.3139/146.110412>
 52. *Kaboon S., Hu Y.H.* Study of NiO–CoO and $\text{Co}_3\text{O}_4\text{--Ni}_3\text{O}_4$ Solid Solutions in Multiphase Ni–Co–O Systems // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. P. 2015–2020.
<https://doi.org/10.1021/ie101249r>
 53. *Huang T., Liu B., Yang P., Qiu Z., Hu Z.* Facile Synthesized NiCo_2O_4 Nanoparticles as Electrode Material for Supercapacitors // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018. V. 13. P. 6144–6154.
<https://doi.org/10.20964/2018.06.60>
 54. *Alca'ntara R., Jaraba M., Lavela P., Tirado J.L.* New $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-2y}\text{Mn}_{1+y}\text{O}_4$ Spinel Oxide Solid Solutions as 5 V Electrode Material for Li-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. P. A53–A58.
<https://doi.org/10.1149/1.1625945>
 55. *Li D., Ito A., Kobayakawa K., Noguchi H., Sato Y.* Structural and Electrochemical Characteristics of $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$ Prepared by Spray Drying Process and Post-Annealing in O_2 // *J. Power Sources.* 2006. V. 161. P. 1241–1246.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.120>
 56. *Ito A., Li D., Lee Y., Kobayakawa K., Sato Y.* Influence of Co Substitution for Ni and Mn on the Structural and Electrochemical Characteristics of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ // *J. Power Sources.* 2008. V. 185. P. 1423–1433.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.087>
 57. *Oh S.W., Park S.-H., Amine K., Sun Y.-K.* Synthesis and Characterization of Spherical Morphology $[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}]_3\text{O}_4$ Materials for Lithium Secondary Batteries // *J. Power Sources.* 2006. V. 160. P. 558–562.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.023>
 58. *Yokoyama T., Meguro T., Shimada Y., Tatami J., Komeya K., Abe Y.* Preparation and Electrical Properties of Sintered Oxides Composed of $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{(0.25+x)}\text{Ni}_{(1.25-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.75$) with a Cubic Spinel Structure // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. P. 5860–5966.
<https://doi.org/10.1007/s10853-006-1141-1>